

Family list**1** family member for: **JP8264279**

Derived from 1 application

1 ORGANIC THIN FILM LUMINESCENT ELEMENT**Inventor:** NANBA NORIYOSHI; NAKATANI KENJI; **Applicant:** TDK CORP

(+1)

EC:**IPC:** H05B33/02; H01L51/50; H05B33/12 (+6)**Publication info:** JP8264279 A - 1996-10-11Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

ORGANIC THIN FILM LUMINESCENT ELEMENT

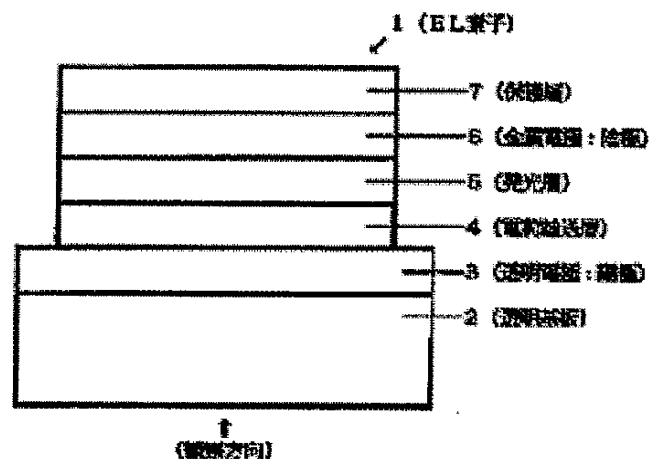
Patent number: JP8264279
Publication date: 1996-10-11
Inventor: NANBA NORIYOSHI; NAKATANI KENJI; ARAI MICHIO
Applicant: TDK CORP
Classification:
- **international:** *H05B33/02; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/26; H05B33/02; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/26; (IPC1-7): H05B33/26*
- **european:**
Application number: JP19950093023 19950327
Priority number(s): JP19950093023 19950327

Report a data error here

Abstract of JP8264279

PURPOSE: To use metal of a small work function for electron injection by providing a luminescent layer, a protective layer, an electric charge transportation layer so as to be sandwiched between electrodes, and forming the electrodes of a conductive carbon intercalation complex containing metal of the work function of 3.0ev or less.

CONSTITUTION: An organic thin film luminescent element EL element 1 is composed of a metal electrode 6 as a cathode electrode on a substrate 2 and a transparent electrode 3, one layer of electric charge transportation layer 4 and a luminescent layer 5 sandwiched between the electrodes 6, 3, and a protective coat 7 provided on the top layer. Where, the metal electrode 6 is a metal of work function of 3.0ev or less, for instance, a conductive carbon intercalation complex containing Li, the transparent electrode 3 is an anode. When the carbon intercalation complex is used as the electrode material of the metal electrode 6 for electron implantation, the same can be formed into a thin film and the electron injection efficiency becomes high. When a metal such as Li exists between the layers, stability can be obtained, and metallic luster can be eliminated.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-264279

(43) 公開日 平成8年(1996)10月11日

(51) Int. Cl. ⁶
H05B 33/26

識別記号

F I
H05B 33/26

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全11頁)

(21) 出願番号 特願平7-93023

(22) 出願日 平成7年(1995)3月27日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 南波 憲良
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 中谷 賢司
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 荒井 三千男
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 有機薄膜発光素子

(57) 【要約】

【目的】 仕事関数3.0 eV以下のLi等の金属を電子注入用の金属電極に安定して使用することができ、電子注入効率の高い有機薄膜発光素子とする。

【構成】 金属電極として仕事関数3.0 eV以下の金属を含む導電性の炭素層間化合物の薄膜を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、第 1 の電極と、第 2 の透明電極と、これらの電極に挟まれて設けられたそれぞれ少なくとも 1 層の電荷輸送層および発光層と、保護層とを有し、

前記第 1 の電極が仕事関数 3. 0 eV 以下の金属を含む導電性の炭素層間化合物で構成されている有機薄膜発光素子。

【請求項 2】 前記炭素層間化合物がアルカリ金属を含む炭素質材料である請求項 1 の有機薄膜発光素子。

【請求項 3】 前記炭素質材料が難黒鉛化炭素である請求項 2 の有機薄膜発光素子。

【請求項 4】 前記アルカリ金属がリチウムである請求項 1 ~ 3 のいずれかの有機薄膜発光素子。

【請求項 5】 前記第 1 の電極の表面光反射率が 4 0 % 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかの有機薄膜発光素子。

【請求項 6】 前記第 1 の電極が表面光反射率 4 0 % 以下の絶縁性の基板上に形成されている請求項 1 ~ 5 のいずれかの有機薄膜発光素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明はフラットパネルディスプレイ、あるいは光源としての面状発光体などとして利用できる電荷注入型の有機薄膜発光素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】発光層としての有機薄膜に隣接して電荷注入および輸送を容易にするための薄膜を使用した積層型有機薄膜発光素子は低電圧で高輝度が得られることから盛んに開発が進められている。このような有機薄膜発光素子はホール注入用および発光光の取出口としての透明電極と電子注入用の仕事関数の小さな金属電極の蒸着膜とによって、複数の有機薄膜層を挟んだ構造として実現される。

【 0 0 0 3 】 このように金属電極は、仕事関数の小さな金属材料で構成する方が有利であり、金属電極材料としては仕事関数が小さいほど、電子の注入効率が高く、低電圧駆動が可能となり、一定の輝度を得る場合にあっては寿命が長くなることが予想される。しかしながら、仕事関数が小さなアルカリ金属は水分と激しく反応すること、蒸着による薄膜を形成し難いことなどの点で、極めて使用し難い。一般には比較的安定であり、扱いやすい銀と共蒸着した Mg あるいは In, Al などが主に使用されている。これらの金属は、アルカリ金属と比較すると仕事関数が大きく、電子注入効率が低いので駆動電圧が高くなるなど不利な点が多い。また、安定化されているとはいえ、Mg は十分に安定であるとはいえず、徐々に酸化されて劣化してしまう。このため、発光寿命が十分ではなかった（松村他、第 4 1 回応用物理学関係連合講演会（1994）予稿集 P 1 0 7 2 参照）。

【 0 0 0 4 】 一方、上記構造の有機薄膜発光素子では、透明電極側からは金属電極が外部から入射した光を反射する鏡として作用する。従って、発光画素からの発光光量が金属電極からの反射光を含んで増大することが知られている。特に膜厚を調整することによって光の共振現象を利用した微小共振器とする研究も進められている。しかしながら、このような金属電極からの反射光は実用上難点となることも知られている。すなわち、暗所にての表示では全く問題とならないばかりか、上記のように発光強度の増加という有利になっている現象も、強い外部光の下での表示では画素からの発光光よりも金属電極からの外部光の反射が強くなり、全く表示が見えないことがある。また、さほど強力な光でなくとも明所においては、発光光と反射光との強度差が小さく、発光による表示が非常に見えにくいことがしばしば生じる。外光に勝る発光を得ることは、より高電圧、大電流とすることで可能ではあるが、消費電力の点で問題となり、また素子寿命を短くすることとなって有効な方法とはいえない。

20 【 0 0 0 5 】 従って、より電子注入効率が高く、かつ外光反射の問題が生じない新しいタイプの金属電極を得ることが望まれている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、第一に、仕事関数の小さな Li 等の金属を電子注入用の金属電極に安定して使用することができ、電子注入効率の高い有機薄膜発光素子を提供することである。第二に、上記目的に加え、電子注入用の金属電極からの外光反射が少なく、素子からの発光による表示が見やすい有機薄膜発光素子を提供することである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）～（6）の本発明により達成される。

（1）基板と、第 1 の電極と、第 2 の透明電極と、これらの電極に挟まれて設けられたそれぞれ少なくとも 1 層の電荷輸送層および発光層と、保護層とを有し、前記第 1 の電極が仕事関数 3. 0 eV 以下の金属を含む導電性の炭素層間化合物で構成されている有機薄膜発光素子。

40 （2）前記炭素層間化合物がアルカリ金属を含む炭素質材料である上記（1）の有機薄膜発光素子。

（3）前記炭素質材料が難黒鉛化炭素である上記（2）の有機薄膜発光素子。

（4）前記アルカリ金属がリチウムである上記（1）～（3）のいずれかの有機薄膜発光素子。

（5）前記第 1 の電極の表面光反射率が 4 0 % 以下である上記（1）～（4）のいずれかの有機薄膜発光素子。

（6）前記第 1 の電極が表面光反射率 4 0 % 以下の絶縁性の基板上に形成されている上記（1）～（5）のいずれかの有機薄膜発光素子。

50 【 0 0 0 8 】

【作用】本発明では、電子注入用の金属電極としての第 1 の電極の電極材料として仕事関数 3. 0 eV 以下の金属を含む導電性の炭素層間化合物を用い、この薄膜を電子注入用の金属電極としている。このため、電子注入効率が低い金属電極となり、駆動電圧を低下させることができる。また、このような Li 等の金属は層間に存在することによって無垢の金属に比較して十分な安定性を得ることができる。さらには、いわゆる金属光沢をなくすことができ、画素からの発光が見にくくなる外光の反射を防止または低減することができる。膜厚が小さい場合には透明に近くなるために、下地に光反射率の小さな材料を用いることによって同様の効果を得ることができる。すなわち、材料および構造の選択の幅を広げることができ、素子とした場合、見やすい表示となり、かつ寿命が大幅に向上する。

【0009】なお、Li をインサートないしドーブした炭素層間化合物は Li 電池の電極材料として実用化されている。しかし、この場合の層間化合物はバルク状態で用いるものであり、本発明のように薄膜状態で用いるものではない。

【0010】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0011】本発明において、電子注入用の金属電極としての第 1 の電極の電極材料としては仕事関数 3. 0 eV 以下の金属を含む導電性の炭素層間化合物が用いられる。この炭素層間化合物は、少なくとも一部が層状となっている炭素質材料と上記金属とから構成され、上記金属は炭素質材料における層と層との間にドーブないしインサートされ、原子状またはイオン状で存在する。用いる炭素質材料には特に制限はないが、面の配向が不完全で 300℃程度の温度で熱処理しても黒鉛にならない難黒鉛化炭素（ハードカーボン）が好ましい。ハードカーボンとしては、フェノール系樹脂やフルフリルアルコール系樹脂を熱処理して得られたポリアセン系があり、その H/C は 0. 01 ~ 0. 5 程度である。また、気相法による成膜でもハードカーボンを得ることができる。これらにおいて、炭素質材料は、分子のフラグメント間に上記金属がもぐりこむのに十分な隙間を有するものであればよく、分子のフラグメントで構成されるシート

（例えばグラファイトにおける六方網目構造のシートなど）が所定の規則性をもって積み重なっている構造を有するものであってもよいし、分子のフラグメントが十分な隙間を有してランダムに配置された、いわゆるアモルファス構造を有するものであってもよいが、少なくとも一部にランダムに配置された構造が存在することが好ましい。これにより層間のみならずランダム配置により形成される微細孔にも金属の収納が可能になり、金属の存在割合が増す。

【0012】一方、仕事関数 3. 0 eV 以下、好ましくは

1. 5 ~ 3. 0 eV の金属としては、Li, Na, K, Cs, Eu, Sm 等のアルカリ金属やランタノイド元素などが挙げられ、なかでも Li, Na, K 等、特に Li 等が好ましい。なお、これらの金属の仕事関数を示せば、Li (2. 93 eV), Na (2. 36 eV), K (2. 28 eV), Cs (1. 95 eV), Eu (2. 5 eV), Sm (2. 1 eV) である。これらの値は、化学便覧基礎編 2 - 493 (日本化学会編、1984 年) に記載されている。

10 【0013】このような層間化合物を電極材料に用いることによって、Li 等の金属が水分と反応したりするのを防止することができる。このため、安定に使用することができ、仕事関数が小さいというこれらの金属の特性上の利点をそのまま生かすことができ、電子注入効率に優れた金属電極を得ることができる。

【0014】本発明に用いられる層間化合物において Li 等の金属の占める割合は、炭素質材料を構成する炭素原子 6 個（すなわち C₆）当たり 0. 3 ~ 5 個程度、さらには 0. 5 ~ 5 個程度であることが好ましい。このような金属の割合とすることで電子注入電極として十分に作用する。より好ましくは、難黒鉛化材料では、層間だけでなく黒鉛化していない部分にある微細孔に Li 等の金属を取り込んでいることが好ましく、特に C₆ 当たり Li 等の金属が 1 個以上存在することが好ましい。これにより電子注入電極としての作用がより向上する。

【0015】また、層間化合物は導電性を有するが、その導電率は $10^{-4} \sim 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ 程度である。そして、炭素質材料自体も導電性を示し、その導電率は $10^{-11} \sim 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 程度である。

30 【0016】本発明の有機薄膜発光素子における金属電極は、薄膜状であり、仕事関数 3. 0 eV 以下の金属を含む層間化合物の薄膜は以下のように形成される。

【0017】まず、炭素質材料の薄膜を形成する。このときの薄膜の形成は、真空成膜法や塗布法によればよい。真空成膜法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法、CVD (化学的气相成長) 法、プラズマ分解法などがあり、CVD 法が好ましい。

【0018】例えば、CVD 法により炭素質材料を得る場合は、ベンゼン、トルエン、デカリン等をソースとし、公知の方法に準じて行えばよい。

40 【0019】炭素質材料のなかでもポリアセン系の場合は、米国特許第 4601849 号等に記載の方法でポリアセンの薄膜を形成することが好ましい。具体的には、ガラス基板等の基体上にフェノール系樹脂やフルフリルアルコール（フラン）系樹脂の塗膜を所定厚に形成し、不活性ガス雰囲気中で熱縮合反応させることによってポリアセンの薄膜を得る。この反応は電気炉などを用いて、室温 (15 ~ 30℃程度) から 500 ~ 800℃程度の温度まで 30℃/hr ~ 50℃/hr の昇温速度で昇温することによって行う。また、エキシマーレーザー光を

照射することによってもよい(西尾他、第55回応用物理学会講演会(1994年)秋季大会予稿集20a-H-1、等参照)。

【0020】このようにしていずれかの方法により炭素質材料の薄膜を形成した後、膜中に仕事関数3.0eV以下の金属をドーピングする。仕事関数3.0eV以下の金属のドーピングは層間化合物の合成方法として知られている一般的方法(例えばTwo-bulb法、混合法、電気化学的方法等)に従って行えばよい(稲垣他、炭素材料学会編、アドバンスド・カーボン シリーズ2「黒鉛層間化合物」(1990年)リアライズ社刊、等参照)。

【0021】これらには気相からの方法および液相からの方法がある。気相からの方法では、炭素質材料の薄膜に金属蒸気を接触させることでドーピングができる。この場合、Liであれば400℃程度に加熱する必要があるが、減圧下で行うことでより低温下で行うことも可能である。

【0022】なお、素子の製造上、駆動系を設置してから成膜する場合があるが、このような製造法をとる場合、一般に加熱(200℃以上の温度)は好ましくない。

【0023】また、液相でドーピングするには、Li塩等の金属塩(ハロゲン化物、ClO₄、塩など)の水溶液または有機溶剤溶液中で、酸化剤を使用して酸化的にドーピングしてもよく、また金属Li等の仕事関数3.0eV以下の金属を対極として電気化学的に酸化しながらドーピングすることもできる。さらには、Li塩等の金属塩の水溶液または有機溶剤溶液中でカーボン等を対極として通電してドーピングする方法も好ましい。このときの通電条件は0.01~5mAの低電流としてよく、はじめ0.01~0.5mAで10~20分間ほど通電した後、2~5mAとして1~2時間程度通電すればよい。

【0024】このほか、Li等の金属を溶融して塗布してもよい。また場合によってはイオン注入法によってLi等の金属を導入してもよい。

【0025】さらに、直接、層間化合物の薄膜を形成する方法としては、イオンプレーティング法や炭素質材料とLi等の金属とをターゲットとして交互スパッタする方法、あるいは同時スパッタする方法などがある。

【0026】これらの方法のいずれにおいても、ほぼ同様の層間化合物が得られ、電子注入電極として使用できる。

【0027】Li等の金属を含む層間化合物の生成は、X線回折により層間距離が広がることによって確認することができる。例えば炭素質材料を難黒鉛化炭素とし、Liをドーピングする場合を示せば、ドーピング前は0.34~0.36nm程度であるが、Liドーピングにより0.371nmになる。なお、金属は、通常イオン状態で存在しているとされているが、前記のように、例えば難黒鉛化炭素の微細孔に導入された場合は原子状態で存在するものもあ

り、100%イオン化しているわけではない。本発明では原子状態で存在する割合が多いほど好ましい。

【0028】このような層間化合物の薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするればよく、50nm以上、好ましくは100nm以上とするればよい。また、その上限値には特に制限はないが、あまり厚いと剥離などの心配が生じることから、1000μm以下、好ましくは100μm以下でよい。

【0029】本発明における金属電極は、見やすい発光表示を得るためには、光吸収が大きく、外光を反射しないものとする方が好ましい。この場合の層間化合物の薄膜の表面反射率は波長によって異なるが、可視光の波長領域における平均値で40%以下、さらには0~30%であることが好ましい。このような表面反射率を得るために、その膜厚は300nm以上、さらには500nm以上とすることが好ましい。

【0030】一方、可撓性を重視する場合には、膜厚を小さくする方がよく、その膜厚は50~200nm程度とすることが好ましい。この場合の層間化合物の薄膜は透明となってしまうので、光反射率の小さい絶縁性の基板の上に薄膜を形成することが好ましい。下地となる絶縁性基板は、表面反射率40%以下、さらには0~30%のものを用いることが好ましい。通常、このような基板材料としては、表面を酸化したSi、SiC、SiN、ガラスなどがよく、特に制限はない。一般に用いる基板の厚さは0.01~1mm程度である。

【0031】本発明の有機薄膜発光素子(以下「EL素子」ともいう。)は、基板上に第1の電極としての金属電極と第2の透明電極とを有し、これらの電極に挟まれて、それぞれ少なくとも1層の電荷輸送層および発光層を有し、さらに最上層として保護層を有する。そして、金属電極は、前述のとおり、アルカリ金属を含む層間化合物で構成されたものである。

【0032】このようなEL素子の構成例を図1に示す。図1のEL素子1は、透明基板2上に、陽極である透明電極3、電荷輸送層4、発光層5、陰極である金属電極6、保護層7を順次有する。

【0033】また、図2の構成であってもよく、図2のEL素子11は、基板12上に、陰極である金属電極13、発光層14、電荷輸送層15、陽極である透明電極16、透明保護層17を順次有する。

【0034】本発明のEL素子は、図示例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば発光層と金属電極との間に電子注入輸送層を介在させた構成とすることもできる。

【0035】金属電極は前述のように成膜し、発光層等の有機物層は真空蒸着等により、陽極は蒸着やスパッタ等により成膜することができるが、これらの膜のそれぞれは、必要に応じてマスク蒸着または膜形成後にエッチングなどの方法によってパターニングでき、これによっ

て、所望の発光パターンを得ることができる。さらには、基板が薄膜トランジスタ (TFT) であって、そのパターンに応じて各膜を形成することでそのまま表示および駆動パターンとすることもできる。最後に、 SiO_2 、 SiC 、 SiN_2 、 Al_2O_3 、 SiAlON などの無機材料からなる保護層を形成すればよい。

【0036】保護層は、表示の関係上、図1の構成では透明でも不透明であってもよいが、図2の構成では透明にする必要がある。透明にする場合は、透明な材料（例えば SiO_2 、 SiAlON 等）を選択して用いるか、あるいは厚さを制御して透明（好ましくは発光光の透過率が80%以上）となるようにすればよい。

【0037】一般に、保護層の厚さは50～1200nm程度とする。保護層はスパッタ等により形成すればよい。

【0038】次に、本発明のEL素子に設けられる有機物層について述べる。

【0039】発光層は、正孔（ホール）および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0040】電荷輸送層は、陽極からの正孔の注入を容易にする機能、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、正孔注入輸送層とも称される。

【0041】このほか、必要に応じ、例えば発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなど、前述のように、発光層と陰極との間に、陰極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有する電子注入輸送層を設けてもよい。

【0042】正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0043】なお、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれにおいて、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

【0044】発光層の厚さ、正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～1000nm程度、特に10～200nmとすることが好ましい。

【0045】正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよい。電子もしくは正孔の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は20nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で100nm程度、輸送層で1000nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときの同じである。

【0046】また、組み合わせる発光層や電子注入輸送

層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度（イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる）を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0047】本発明のEL素子の発光層には発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。この蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。その他トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の金属錯体色素、テトラフェニルプタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0048】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。上述のように、電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することも好ましい。電子注入輸送層の形成も発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0049】なお、電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設ける場合は、電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陰極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。

【0050】また、正孔注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

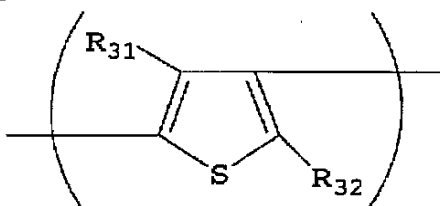
【0051】正孔注入輸送層を正孔注入層と正孔輸送層とに分けて設層する場合は、正孔注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また陽極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークが発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1～10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。

【0052】なかでも、芳香族三級アミンとポリチオフェンとの併用が好ましく、薄膜性の良好な正孔注入層もしくは第一正孔注入輸送層としてポリチオフェンを陽極上に蒸着した後に、芳香族三級アミンを正孔輸送層もしくは第二正孔注入輸送層として積層することはイオン化ポテンシャルの点からさらに好ましい。

【0053】本発明に用いることが好ましいポリチオフェンとしては、化1で示される構造単位を有する重合体（以下、「重合体A」ともいう。）、化1で示される構造単位と化2で示される構造単位とを有する共重合体（以下、「共重合体B」ともいう。）および化3で示される重合体（以下、「重合体C」）から選択されるものが挙げられる。

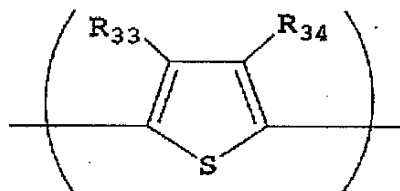
【0054】

【化1】



【0055】

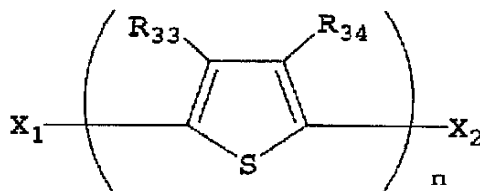
【化2】



【0056】

【化3】

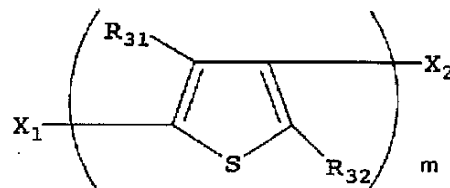
10



【0057】まず、重合体Aについて説明する。重合体Aは化1の構造単位を有し、例えば化4で示されるものである。

【0058】

【化4】



【0059】化1、化4について記すと、R₃₁およびR₃₂はそれぞれ水素原子、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。

【0060】R₃₁およびR₃₂で表される芳香族炭化水素基としては、無置換であっても置換基を有するものであってよく、炭素数6～15のものが好ましい。置換基を有するときの置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基等が挙げられる。芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0061】R₃₁およびR₃₂で表される脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基等が挙げられ、これらのものは無置換でも、置換基を有するものであってもよい。なかでも、炭素数1～6のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブチル基などが挙げられる。

【0062】R₃₁、R₃₂としては、水素原子、芳香族炭化水素基が好ましく、特に水素原子が好ましい。

【0063】層中における重合体Aの平均重合度（化4のm）は4～100、好ましくは5～40、さらに好ましくは5～20である。この場合、化1で示される繰返し単位が全く同一の重合体（ホモポリマー）であっても、化1においてR₃₁とR₃₂の組合せが異なる構造単位から構成される共重合体（コポリマー）であってもよい。共重合体としては、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等のいずれであってもよい。

【0064】また、層中における重合体Aの重量平均分子量は300～10000程度である。

【0065】重合体Aの末端基（化4のX₁およびX₂）は、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子である。この末端基は、一般に、重合体Aの合成の際

の出発原料に依存して導入される。さらには重合反応の最終段階で他の置換基を導入することもできる。

【0066】なお、重合体Aは化1の構造単位のみで構成されることが好ましいが、10モル%以下であれば他のモノマー成分を含有していてもよい。

【0067】重合体Aの具体例を化5に示す。化5には化1ないし化4の R_{31} 、 R_{32} の組合せで示している。

【0068】

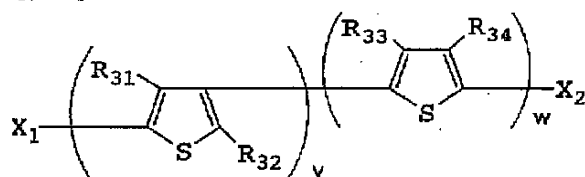
【化5】

重合体	R_{31}	R_{32}	
A-1	H	H	(ホモポリマー)
A-2	H	Ph	(ホモポリマー)
A-3	Ph	H	(ホモポリマー)
A-4	Ph	Ph	(ホモポリマー)
A-5	H	CH_3	(ホモポリマー)
A-6	H	$t-C_4H_9$	(ホモポリマー)

【0069】次に、共重合体Bについて説明する。共重合体Bは化1の構造単位と化2の構造単位とを有し、例えば化6で示されるものである。

【0070】

【化6】



【0071】化1については重合体Aのものと同様である。従って、化6中の R_{31} 、 R_{32} は化1のものと同様である。

【0072】また化2について記すと、 R_{33} および R_{34} は、それぞれ水素原子、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。

【0073】 R_{33} 、 R_{34} で表される芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基の具体例は、化1の R_{31} 、 R_{32} のところで挙げたものと同様のものを挙げる事ができる。また、 R_{33} 、 R_{34} の好ましいものも R_{31} 、 R_{32} と同様である。さらに、 R_{33} と R_{34} とは互いに結合して環を形成し、チオフェン環に縮合してもよい。この場合の縮合環としては、ベンゼン環等が挙げられる。この R_{33} 、 R_{34} については、化6においても同様である。

【0074】層中における共重合体Bの平均重合度（化

6における $v+w$)は、重合体Aと同様に、4~100、好ましくは5~40、さらに好ましくは5~20である。また、化1の構造単位と化2の構造単位との比率は、化1の構造単位/化2の構造単位が、モル比で10/1~1/10程度である。

【0075】層中における共重合体Bの重量平均分子量は300~10000程度である。

【0076】また、共重合体Bの末端基（化6における X_1 および X_2 ）は重合体Aと同様のものであり、一般に、共重合体Bの合成の際の出発原料ないしその比率に依存する。

【0077】なお、共重合体Bは、重合体Aと同様に、化1の構造単位と化2の構造単位とで構成されることが好ましいが、10モル%以下であれば他のモノマー成分を含有していてもよい。また、共重合体Bは、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等のいずれであってもよく、化6の構造式はこのような構造を包含するものである。さらに、化1、化2の構造単位同士は、それぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0078】共重合体Bの具体例を化7に示す。化7には化1の R_{31} 、 R_{32} の組合せ、化2の R_{33} 、 R_{34} の組合せ、すなわち化6の R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} の組合せで示している。

【0079】

【化7】

共重合体	R ₃₃	R ₃₄	R ₃₅	R ₃₆
B-1	H	H	H	H
B-2	H	CH ₃	H	H
B-3	H	Ph	H	H
B-4	H	Ph	Ph	Ph

【0080】さらに、化3の重合体Cについて説明する。化3について記すと、R₃₃およびR₃₄は化2のものと同義であり、好ましいものも同様である。

【0081】X₁およびX₂は、それぞれ同一でも異なるものであってもよく、重合体A、共重合体Bの末端基と同様に、水素原子または塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子である。X₁およびX₂は重合体Cの合成の際の出発原料に依存する。

【0082】nは平均重合度を表し、層中では重合体A、共重合体Bと同様に4~100、好ましくは5~40、さらに好ましくは5~20である。この場合、R₃₃とR₃₄の組合せが同一の重合体（ホモポリマー）であっても、R₃₃とR₃₄の組合せが異なる共重合体（コポリマー）であってもよい。共重合体としては、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等のいずれであってもよい。

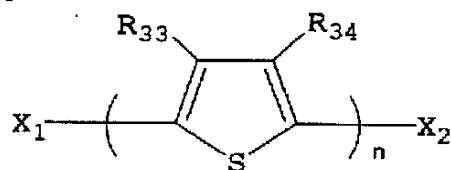
【0083】また、層中における重合体Cの重量平均分子量は300~10000程度である。

【0084】なお、重合体Cは化3に示すような構造であることが好ましいが、重合体A、共重合体Bと同様に、10モル%以下であれば他のモノマー成分を含有していてもよい。

【0085】重合体Cの具体例を化8、化9に示す。化8は化3と同じであり、化9には化8のR₃₃、R₃₄の組合せで示している。

【0086】

【化8】



【0087】

【化9】

重合体	R ₃₃	R ₃₄	
C-1	H	H	(ホモポリマー)
C-2	H	Ph	(ホモポリマー)
C-3	Ph	Ph	(ホモポリマー)
C-4	H	4-メチルフェニル	(ホモポリマー)
C-5	CH ₃	CH ₃	(ホモポリマー)
C-6	H	CH ₃	(ホモポリマー)

【0088】本発明では、ポリチオフェンとして、上記重合体のうち重合体Cを用いることが特に好ましい。

【0089】ポリチオフェンは1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0090】本発明に用いるポリチオフェンの融点は300℃以上、または融点を持たないものであり、真空蒸着によりアモルファス状態あるいは微結晶状態の良質な膜が得られる。

【0091】正孔注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングして形成すればよい。特に蒸着を行えば良好なアモルファス膜が得られる。

【0092】また、上記の有機物層には、一重項酸素クエンチャーが含有されていてもよい。このようなクエンチャーとしては、ルブレンやニッケル錯体、ジフェニルイソベンゾフラン、三級アミン等が挙げられる。

【0093】本発明において、陽極として用いられる透明電極は、好ましくは発光光の透過率が80%以上となるように陽極の材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、ITO、SnO₂、Ni、Au、Pt、Pd、ドーパントをドーブしたポリピロールなどを陽極に用いることが好ましい。また、陽極の厚さは10~500nm程度とすることが好ましい。また、素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必

要であるが、好ましいものとして $10 \sim 30 \Omega/\text{cm}^2$ のITOが挙げられる。

【0094】基板材料としては、図1の構成とする場合、基板側から発光光を取り出すため、ガラスや樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。また、図2の構成では不透明基板であってもよく、この場合はガラス等のほか、アルミナ等のセラミックス、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したものの、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂などを用いることができる。

【0095】次に、本発明のEL素子の製造方法を説明する。

【0096】陰極は前記のように形成し、陽極は、蒸着法やスパッタ法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0097】正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下（通常、下限値は $0.001 \mu\text{m}$ 程度である。）の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.1 \mu\text{m}$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0098】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4} Pa以下の真空度とし、蒸着速度は $0.1 \sim 1 \text{ nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くすることができる。

【0099】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましいが、予め混合してから蒸着してもよい。またこの他、溶液塗布法（スピンコート、ディップ、キャスト等）、ラングミュア・プロジェクト（LB）法などを用いることもできる。溶液塗布法では、ポリマー等のマトリクス物質中に所定の化合物を分散させる構成としてもよい。

【0100】本発明のEL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動することもできる。印加電圧は、通常、 $2 \sim 20 \text{ V}$ 程度とされる。

【0101】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0102】＜実施例1＞ガラス基板上に厚さ 200 nm のITOが形成された透明電極をパターンニングし、中性

洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。この透明電極表面をUV/O₃、洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。

【0103】まず、ポリ（チオフェン-2, 5-ジイル）を蒸着速度 0.1 nm/sec で 20 nm の厚さに蒸着し、第一正孔注入輸送層とした。

【0104】次いで減圧状態を保ったまま、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（TPD）を蒸着速度 0.2 nm/sec で 55 nm の厚さに蒸着し、第二正孔注入輸送層とした。

【0105】さらに、減圧を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを蒸着速度 0.2 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0106】さらに、減圧を保ったまま、グラファイト様炭素層状化合物をCVD法にて 200 nm の厚さに成膜した。CVDはベンゼンをソースとし、キャリアガスにArを用い、 1×10^{-4} Paの圧力下で 1000°C の温度の条件下で行った。

【0107】次いで、真空装置から取り出して素早く、LiClO₄を溶解した乾燥エチレンカーボネート（LiClO₄の1モル/リットル溶液）中に浸し、金属Liを対向電極とし、グラファイトを負極として通電することによって、電気化学的に酸化しながらLiをドーピングして陰極とした。このときの通電は 0.02 mA で15分間、ついで 3 mA で2時間行った。これをアセトンで3回洗浄し、室温、減圧下で乾燥した。

【0108】最後にSiO₂を 1000 nm の厚さにスパッタして保護層として、有機薄膜発光素子（EL素子）を得た。

【0109】この有機薄膜発光素子に直流電圧を印加し、 10 mA/cm^2 の一定電流密度で連続駆動させた。初期には、 5.6 V 、 380 cd/cm^2 の黄緑色（発光極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ ）の発光が確認できた。輝度の半減時間は 2500 時間で、その間の駆動電圧の上昇は 1.3 V であった。また、ダークスポットの出現および成長は全くなかった。さらにその後も電流リークを起こさず、安定した発光を継続した。

【0110】Liの仕事関数は 2.93 eV （文献値）である。

【0111】上記素子の表面は濃青色となり、表面反射率は $0 \sim 30\%$ （可視領域）の範囲にあり、MgAgの鏡状の銀白色に比較して見やすい発光表示であった。

【0112】なお、Liをドーピングした炭素質材料の生成はX線回折による層間距離の広がりによって確認した。このものにおける炭素6個当たりのLiの数は 1.8 個程度であった。

【0113】＜実施例2＞実施例1のEL素子において、Liをドーブした炭素質材料の薄膜の形成を以下のように行うほかは同様にしてEL素子を得た。

【0114】フルフリルアルコール系樹脂（フラン系樹脂）を窒素気流中で1200℃で焼成し粉碎したものとポリカーボネート樹脂の10%トルエン溶液を樹脂の乾重量比が90対10になるように混合してペースト状にした。これをガラス基板上に塗布設層した。溶剤を十分に乾燥させた後、プロピレンカーボネート（PC）：1，2-ジメトキシエタン（DME）＝1：1（容積比）にLiClO₄を1M溶液となるように溶解したものを電解液として、電流密度0.5mA/cm²の定電流で通電して電極とした。なお、薄膜の導電率は10⁻⁴～10⁻¹Scm⁻¹であった。

【0115】このEL素子について、実施例1と同様に特性を評価したところ、実施例1と同等の良好な結果が得られた。

【0116】このものの表面色はほぼ黒色であり、反射率はどの波長でも低く、表面反射率は0～30%（可視領域）であり、金属性の反射はなかった。発光表示は見やすいものであった。なお、Liをドーブした炭素質材料の生成は実施例1と同様にして確認でき、炭素6個当たりのLiの数は実施例1と同程度であった。

【0117】＜実施例3＞

1) Liをドーブしたポリアセン系フィルムの形成
ノボラックタイプのフェノール樹脂、メタノール、ホルマリン（37%水溶液）の重量比3：3：1の溶液をガラス基板上にアプリケーションを用いて塗布し、空気中で30分間乾燥させて、メタノールを留去した。ガラス基板のまま5N塩酸中に入れた後、70℃、90分間キュアさせた。

【0118】硬化させたフィルムを温水を用いて完全に洗浄し、空気中で約1日間乾燥させ、約20μmの厚みを持つフェノール樹脂フィルムを得た。

【0119】このフィルムを窒素を流した電気炉中で、室温から40℃/hrの速度で700℃まで熱処理を行いフィルムを得た。導電率は約10⁻⁶Scm⁻¹であった。

【0120】次いで、LiClO₄の1モル/リットルのプロピレンカーボネート溶液中に作成したフィルムをアノードとし、カーボン板をカソードとして浸漬し、電圧を印加したところ、すぐに電流値は0.01mAほどとなった。電流を0.2mAとして15分間、さらに約3mAまで2時間通電した。3mAに達してすぐに、フィルムを電解液から取り出し、アセトンで3回洗浄し、次いで室温、減圧下で乾燥して、暗青色のフィルム（30μm厚）を得た。このものは、10⁻³Scm⁻¹の導電率を示した。

【0121】2) EL素子の作成

上記で得られたLiをドーブしたポリアセン系フィルムを必要に応じてドライエッチングによりパターンを形成

した後、このものを真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。

【0122】トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0123】次いで減圧状態を保ったまま、N，N'-ジフェニル-N，N'-m-トリル-4，4'-ジアミノ-1，1'-ビフェニル（TPD）を蒸着速度0.2nm/secで55nmの厚さに蒸着し、第二正孔注入輸送層とした。

【0124】さらに、減圧を保ったまま、ポリ（チオフェン-2，5-ジイル）を蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着し、第一正孔注入輸送層とした。

【0125】次いで、ITOをスパッタにて200nm厚に成膜した。最後に全体でSiO₂をスパッタして800nm厚の透明保護層を形成し、EL素子を得た。

【0126】このEL素子について、実施例1と同様にして特性を評価したところ、初期において、5Vで300cd/m²の発光が確認できた。また、発光の安定性も十分であった。

【0127】さらに、Liをドーブしたポリアセン系フィルム表面の表面反射率を調べたところ8%（可視領域）であり、発光表示は見やすいものであった。

【0128】なお、Liをドーブしたポリアセン系フィルムの生成は実施例1と同様にして確認できた。このものにおける炭素6個当たりのLiの数は4.9個であった。

【0129】＜実施例4＞実施例3のEL素子において、Liをドーブしたポリアセン系フィルムを以下のようにして形成するほかは同様にしてEL素子を得た。

【0130】Liをドーブしたポリアセン系フィルムの形成

キシレン変成のフェノール-ホルムアルデヒド樹脂（フェノール：キシレン＝1：1、三菱瓦斯化学製PR-1440M）をアプリケーションにてガラス基板上に塗布した。室温にて2時間乾燥させた後、さらに150℃で2時間処理した。次いで窒素雰囲気にした電気炉にて室温から610℃まで40℃/hrの昇温速度で熱処理を加えた。

【0131】このフィルムを実施例3と同様に電気化学的にLiをドーブして、最終的に10⁻²Scm⁻¹の導電率を示す黒色フィルムを得た。

【0132】このEL素子について実施例1と同様に特性を評価したところ、初期において、5Vで320cd/m²の発光が確認された。また、発光の安定性も十分であった。

【0133】さらに、Liをドーブしたポリアセン系フィルム表面の表面反射率を調べたところ9%であり、発光表示は見やすいものであった。

【0134】なお、Liをドーブしたポリアセン系フィルムの生成は実施例1と同様にX線回折によって確認し

た。このものにおける炭素 6 個当たりの Li の数は 2 個程度であった。

【0135】＜実施例 5＞実施例 3 の EL 素子において、Li をドーピングしたポリアセン系フィルムを以下のようにして形成するほかは同様にして EL 素子を得た。

【0136】Li をドーピングしたポリアセン系フィルムの形成

フラン系樹脂（日立化成製ヒタフラン 302）をガラス基板にアプリケーションで塗布した。2 時間乾燥させた後、100℃で 2 時間前処理した。次いで、室温から 640℃まで 40℃/hr の昇温速度で熱処理を行った。

【0137】このフィルムを実施例 3 と同様に電気化学的に Li をドーピングして、青黒色で 10^{-2}Scm^{-1} の導電性フィルムを得た。

【0138】この EL 素子について実施例 1 と同様に特性を評価したところ、実施例 3、4 とほぼ同等の良好な結果が得られた。

【0139】さらに、Li をドーピングしたポリアセン系フィルム表面の表面反射率を調べたところ 6% であり、発光表示は見やすいものであった。

【0140】なお、Li をドーピングしたポリアセン系フィルムの生成は実施例 1 と同様に X 線回折によって確認した。このものにおける炭素 6 個当たりの Li の数は 4.6 個程度であった。

【0141】実施例 3 において、ドーピングする金属を Li から Na, K, Cs, Eu, Sm のそれぞれにかえたところ、発光が認められた。

【0142】＜比較例 1＞実施例 1 の EL 素子において、陰極材料として層間化合物を用いるかわりに、減圧

状態を保ったまま、MgAg（重量比 10:1）を蒸着速度 0.2 nm/sec で約 200 nm の厚さに蒸着して陰極とするほかは同様にして EL 素子を得た。

【0143】この EL 素子について実施例 1 と同様に特性を評価したところ、初期において、5V で 10cd/m^2 の発光しか確認できなかった。また、発光の安定性も、実施例 1～5 に比較して劣るものであった。

【0144】なお、Mg の仕事関数は 3.66 eV（文献値）である。

【0145】

【発明の効果】本発明によれば、Li 等の仕事関数 3.0 eV 以下の金属を電子注入用の金属電極に安定して使用することができ、高輝度で安定した発光が得られる。また、金属電極からの外光反射なく、発光表示が見やすい。

【図面の簡単な説明】

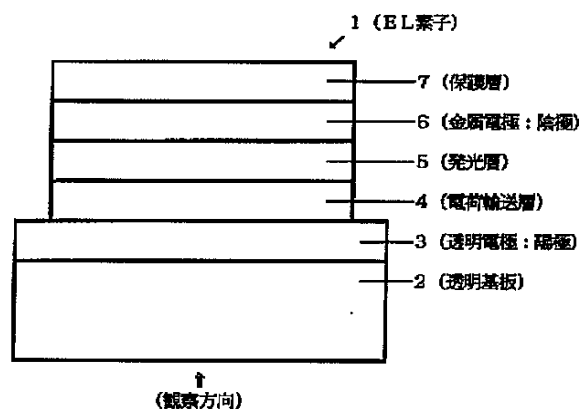
【図 1】本発明の EL 素子の一構成例を示す側面図である。

【図 2】本発明の EL 素子の他の構成例を示す側面図である。

【符号の説明】

- 1、11 EL 素子
- 2、12 基板
- 3、16 透明電極
- 4、15 電荷輸送層
- 5、14 発光層
- 6、13 金属電極
- 7、17 保護層

【図 1】



【図 2】

